POLYHYDROXY DENDRIMER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Publication number: JP2002338535

Publication date:

2002-11-27

Inventor:

e

SADAYORI NAOKI; MOCHIZUKI SHU

Applicant:

NITTO DENKO CORP

Classification:

- international:

C07C229/16; C07C227/18; C07C229/00; C07C227/00;

(IPC1-7): C07C229/16; C07C227/18

- european:

Application number: JP20010147657 20010517 Priority number(s): JP20010147657 20010517

Report a data error here

Abstract of **JP2002338535**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new water-soluble polymer. SOLUTION: This polyhydroxy dendrimer is represented by formula (Ia) or formula (Ib) [wherein, R means formula (II); R' means hydrogen or methyl group; n is an integer of 2-10]. The method for producing the polyhydroxyl dendrimer is provided.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-338535 (P2002-338535A)

(43)公開日 平成14年11月27 [] (2002.11.27)

(51) Int.Cl.7

酸別配号

FΙ

テーマコート*(参考)

C 0 7 C 229/16 227/18

C 0 7 C 229/16 227/18 4H006

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 4 頁)

(21)出願番号	特願2001-147657(P2001-147657)	(71)出顧人 000003964
		日東電工株式会社
(22) 出願日	平成13年5月17日(2001.5.17)	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
		(72)発明者 貞賴 直樹
		大阪府茨木市下穂積1 丁目1番2号 日東
		電工株式会社内
		(72)発明者 望月 周
		大阪府茨木市下穂積1 「目1番2号 1東
		電工株式会社内
		(74)代理人 100085202
	~	弁理士 森岡 博
		Fターム(参考) 4H006 AA02 AB99 AC52 BN10 BT12
		BU32

(54) 【発明の名称】 ポリヒドロキシルデンドリマーおよびその製造法

(57)【要約】

【課題】 新規な水溶性ポリマーを得る。

【解決手段】 下式:

【化1】

 $\left(-CH_2-CH_2-N-\left(-CH_2-CH_2-CH_2-N-R_2\right)_2\right)_2 \qquad (I a)$

又は、下式:

【化2】

 $\left(CH_{2} - CH_{2} - N - CH_{2} \left(CH_{2} - CH_{2} - N - \left(-CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - N \cdot R_{2} \right)_{2} \right)_{2} \right)_{2}$ (1 b)

(式中、Rは、

【化3】

R: $HO - CH_2 \rightarrow O - CH_2 - CH$

を意味し、R¹は水素又はメチル基、nは2~10の整数である。)で表されるポリヒドロキシルデンドリマー及びその製造法。

【請求項2】 下式:

【化3】

を意味し、R 」は水素又はメチル基、nは2~10の整

数である。)で表されるポリヒドロキシルデンドリマ

を意味する。)で表されるアクリル酸ヒドロキシアルキ

ルエステルを、有機溶剤中にて触媒の存在下または非存

在下で反応させることを特徴とする請求項1のポリヒド

を意味し、R⁻は水素又はメチル基、nは2~10の整

数である。)で表されるポリヒドロキシルデンドリマ

ロキシルデンドリマーの製造法。

【請求項3】 下式:

【請求項4】 下式:

【化5】

【化7】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下式:

【化1】

$$(CH_2-CH_2-N-(-CH_2-CH_2-N-\bar{R}_2)_2)_2$$
 (I a)

(式中、Rは、

【化2】

R:
$$HO - (CH_2)_0 - C - CH_2 - (II)$$

 $(CH_2-CH_2-N-(-CH_2-CH_2-NH_2-)_2)_2$ (III a)

で表される多官能アミン化合物と下式:

【化4】

$$HO - CH_2 - CH_3 - CH$$

(式中、R は水素又はメチル基、nは2~10の整数

$$(CH_2-CH_2-N-CH_2-CH_2-CH_2-N-CH_2-CH_2-N-R_2)_2)_2$$
 (1 b)

(式中、Rは、

【化6】

R:
$$HO \xrightarrow{\left(CH_2\right)_n} O \xrightarrow{C} \stackrel{R'}{C} : t - CH_2 \xrightarrow{} (II)$$

で表される多官能アミン化合物と下式: 【化8】

$$HO - (CH_2)_0 - C - C - CH_2$$
 (IV)

(式中、R は水素又はメチル基、nは2~10の整数を意味する。)で表されるアクリル酸ヒドロキシアルキルエステルを、有機溶剤中にて触媒存在下あるいは非存在下で反応させることを特徴とする請求項3のポリヒドロキシルデンドリマーの製造法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の背景】本発明は新規なポリヒドロキシルデンドリマーに関する。本発明のポリヒドロキシルデンドリマーは両親媒性分子であり、酸性官能基を有する物質を変性するマイクロカプセルなどとして用いることができる。

【0002】 デンドリマーは高度に分岐した三次元構造

を有するポリマーであり、末端を機能性低分子で修飾することにより様々な機能を付与することが可能であり、 鎖状のポリマーとは異なる性質を持つと考えられる。本 発明のポリヒドロキシルデンドリマーはコア部分にアミ ノ基を持ち、外殼にヒドロキシル基をもつ両親媒性分子 であり、これら各部分の位置関係が対応する鎖状ポリマーとは異なる。本発明のポリヒドロキシルデンドリマーはマイクロカプセルとして用いることができる。マイクロカプセルとしての機能はヒドロキシル基部分とアミノ 基部分の構造に由来する。マイクロカプセルとしての機能はデンドリマー分子の形状に特徴的なものである。

【発明の概要】

【0003】即ち、本発明は下式:

【化9】

$$(-CH_2-CH_2-N-(-CH_2-CH_2-CH_2-N-R_2)_2)_2$$
 ([a)

又は

【化10】

$$\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \cdot \text{R}_2 \right)_2 \right)_2$$
 (1 b)

(式中、Rは、 【化11】

$$\mathbf{R}: \qquad \mathsf{HO} \xrightarrow{\left(\mathsf{CH}_{2}\right)_{\mathsf{I}}} \mathsf{O} \xrightarrow{\mathsf{C}} \mathsf{C} \overset{\mathsf{R}^{\mathsf{I}}}{\mathsf{C}} (-\mathsf{CH}_{2} - \mathsf{C}) \tag{II}$$

を意味し、R は水素又はメチル基、nは2~10の整数である。)で表されるポリヒドロキシルデンドリマーを提供するものである。

【0004】また、本発明は下式: 【化12】

$$(CH_2-CH_2-N-(-CH_2-CH_2-NH_2-NH_2)_2)_2$$
 (III a)

又は

【化13】

$$+(CH_2-CH_2-N--CH_2-CH_2-CH_2-N+-CH_2-CH_2-NH_2)_2)_2$$
 (III b)

で表される多官能アミン化合物と下式: 【化14】

$$HO - (CH_2)_n O - C - C - CH_3$$
 (IV)

(式中、R 及びnは前記に同じ。)で表されるアクリル酸ヒドロキシアルキルエステルを、有機溶剤中にて触媒の存在下または非存在下で反応させることを特徴とする請求項1のアルキル置換デンドリマーの製造法を提供するものである。

[0005]

【発明の詳細な開示】本発明のアルキル置換デンドリマーは多官能性アミン化合物をコアとする。かかるコアとしては、ポリプロピレンイミンデンドリマーDAB-Am-4,ポリ(プロピレンイミン)デンドリマー第1世代(Poly(propyleneimine)Dendrimer,Generation 1.0)(式(IIIa))、DAB-Am-8,ポリ(プロピレンイミン)デンドリマー第2世代(Poly(propyleneimine)Dendrimer,Generation 2.0)(式(IIIb))(いずれもDSM社製)などを用いることができる。これらの化合物はエチレンジアミンとアクリロニトリルを出発原料として合成することもできる。

【0006】多官能性アミン化合物であるポリプロピレンイミンデンドリマーの末端は、アクリル酸ヒドロキシルアルキルエステルにより修飾する。アクリル酸ヒドロキシルアルキルエステルとしては、前記式(IV)で表される化合物が用いられる。ここでnは2~10である。具体的な化合物としては、2ーヒドロキシエチルアクリレート、2ーヒドロキシエチルメタクリートなどが挙げられる。これらのアクリレートは単独で、又は混合して用いることができる。

【0007】本発明のアルキル置換デンドリマーは、前記多官能性アミン化合物とアルキル置換アクリル酸エステル誘導体を有機溶剤中で反応させることにより得られる。アクリル酸エステルの使用量は、多官能アミン[又はポリ(プロピレンイミン)デンドリマー]1モルに対して、DAB-Am-8の場合は16~80モル、好ましくは16~20モル、DAB-Am-4の場合は8~40モル、好ましくは8~10モル、またはアミノ基に対して2~10当量、好ましくは2~2.5当量(Am-8、Am-4のいずれに対しても)である。

【0008】反応溶媒は、これらの溶媒として従来公知

のものがいずれも用いられてよい。具体的にはテトラクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素;アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒;テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル系溶媒、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒; N-メチルー2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等の非プロトン性極性溶媒を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、また2種以上を混合して用いてもよい。

【0009】反応温度は-50~150℃、好ましくは 25~80℃である。反応温度が-50℃未満であると 反応速度が著しく低下し好ましくない。また、150℃ を越える反応温度では、多官能性アミン化合物やアクリ ル酸ヒドロキシルアルキルエステル誘導体の安定性の点 で好ましくない。

【0010】反応時間は0.1~100時間、好ましくは、0.5~10時間である。これより反応時間が短いと反応が完全に進行せず好ましくない。反応終了後は溶剤を濃縮して除去することにより、目的とするアルキル置換デンドリマーを得ることができる。また、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタンなどの貧溶媒を加えて加熱し、上澄みを除去することにより精製してもよい。

[0011]

【実施例】本発明を実施例及び比較例によりさらに具体的に説明する。合成はすべて窒素気流下で行った。なお、得られたアルキル置換デンドリマーの特性は以下のようにして測定した。

[0012]IR

FT/IR-230(日本分光(株)製)を用いて測定した

【0013】 [実施例1] ポリヒドロキシル第1世代 プロピレンイミンデンドリマーの合成

20mLの反応容器に、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(88mmol,11.4g)、ポリ(プロピレンイミン)デンドリマーDAB-Am-4(10mmol,3.16g)をとり、メタノール300mlを加え、30℃で1時間攪拌した。この溶液を激しく攪拌しながらトルエン中に滴下し、生成した沈殿を集めることにより目的物を精製した。これを減圧乾燥し、結晶状の白色固体を収量10.2g得た。IRにより、DAB-Am-4に

おける特性吸収3283cm⁻¹ (CO)及び3180cm⁻¹ (N-H伸縮)の消失が観測された。

【0014】 [実施例2] ポリヒドロキシル第2世代 プロピレンイミンデンドリマーの合成

2-ヒドロキシエチルメタクリレートとポリ(プロピレンイミン)デンドリマーDAB-Am-8を用い、実施例1と同様に合成した。結晶状の白色固体を収量18.

2g得た。IRにより、DAB-Am-8における特性 吸収3283cm-1 (CO)及び3180cm-1 (N -H伸縮)の消失が観測された。

[0015]

【発明の効果】本発明の置換デンドリマーはマイクロカプセル状分子であり、デンドリマー構造の特徴によりカプセル内への酸性物質の包摂機能がある。

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:		
BLACK BORDERS		
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES		
☐ FADED TEXT OR DRAWING		
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING		
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES		
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS		
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS		
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT		
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY		
П отнер.		

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.